



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 176 912

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85112036.0

(51) Int. Cl.*: C 02 F 1/28

(22) Anmeldetag: 23.09.85

(30) Priorität: 05.10.84 DE 3436453

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15

(72) Erfinder: Krauthausen, Edmund, Dr.
Franz-Grillparzer-Ring 4
D-5000 Köln 71(DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: Schmidt, Friedrich, Dr.
In den Birken 77
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) Verfahren zur Reinigung von Abwasser.

(57) Das Reinigungsverfahren wird in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird dem Abwasser pulverförmige Aktivkohle in fein verteilter Form zugesetzt. Danach werden die Feststoffe durch übliche mechanische Trennverfahren abgeschieden. Die auf diese Weise vorgereinigte flüssige Phase lässt man in einer zweiten Stufe durch einen Aktivkohle-Adsorptionsturm hindurchrieseln, wobei gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm gedrückt wird. Das Verfahren hat sich insbesondere bei der Reinigung von pestizidhaltigen Abwässern bewährt.

EP 0 176 912 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP

Patentabteilung

Ki/bo/c

12 Okt. 1984

Verfahren zur Reinigung von Abwasser

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser, insbesondere pestizidhaltigem Abwasser, unter Verwendung von Aktivkohle.

In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße Abwasserreinigungsverfahren bekannt geworden, bei denen biologischer Abbau und Adsorption an Aktivkohle kombiniert werden. Technisch wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, daß dem belüfteten Belebtschlammbecken Aktivkohle zugesetzt wird. Bei einer modernen Variante dieses Verfahrens erfolgt zunächst eine Vorreinigung durch Flockung und Dekantation. Danach wird das Abwasser in große offene Becken geleitet, die makroporöse Holzkohle in Form eines Festbettes enthalten. In diesem Festbett siedeln sich aerobe Mikroorganismen an. Das Verfahren besteht also aus einer mechanischen Vorstufe und der nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufe. Nach der DOS 2 109 022 ist für eine gute Reinigungswirkung erforderlich, daß die verwendete Holzkohle eine Oberfläche von 10 bis höchstens 400 m²/g aufweist. Aktivkohlen zeigen demnach nur eine geringe Reinigungswirkung.

Ein wesentlicher Nachteil der bekannten Verfahren liegt darin, daß die Aktivkohle relativ schnell adsorptiv gesättigt und erschöpft ist und im allgemeinen nicht ohne Verlust der Adsorptions-Kapazität regeneriert werden kann. In diesem Fall muß die gesamte Aktivkohlefüllung erneuert werden, was mit einem großen Materialverbrauch verbunden ist und daher wirtschaftlich nicht vertretbar ist. Ein spezielles Problem stellt ferner die Reinigung von Abwässern dar, die pestizide Stoffe aus Produktionsbetrieben von Pflanzenschutzmitteln enthalten. Nach der Reinigung sollte die Restkonzentration pestizider Stoffe auf extrem niedrige Werte abgesenkt sein.

Hier setzt die Erfindung an. Es lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abwasserreinigung mittels Aktivkohle zu entwickeln, das über lange Standzeiten störungsfrei mit gleichbleibend gutem Wirkungsgrad betrieben werden kann und insbesondere eine effiziente Reinigung von pestizidhaltigen Abwässern ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Abwasser in einer ersten Stufe pulverförmige Aktivkohle in feinverteilter Form zugesetzt wird, und die Feststoffe durch Sedimentieren, Zentrifugieren, Flotieren oder Filtern mechanisch abgetrennt werden und dann die so vorgereinigte flüssige Phase in einer zweiten Stufe in einen Aktivkohleadsorptionsturm eingeprußt wird und durch die Aktivkohle hindurchrieselt, wobei gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm gedrückt wird. Vorzugsweise läßt man die Luft von oben nach unten durch den Adsorptionsturm hindurchströmen. Die Wirksamkeit der Vorstufe kann in vorteilhafter Weise dadurch verbessert werden, daß der Aktivkohle Filterhilfsmittel zugesetzt werden.

Der Adsorptionsturm wird bei einer Temperatur von 0°C bis 50°C, vorzugsweise bei 10°C bis 30°C betrieben.

- 5 Eine weitere Verbesserung erreicht man dadurch, daß der pH-Wert des Abwassers auf 5 bis 8, vorzugsweise 6 bis 7, eingestellt wird.

- 10 Weiterhin wurde gefunden, daß man besonders gute Ergebnisse erhält, wenn der in die zweite Stufe eintretende Abwassermengenstrom so eingestellt wird, daß der flächespezifische Durchfluß im Adsorptionsturm 0,4 bis 2,5, vorzugsweise 1 bis 1,8 m³/m².h beträgt.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich vor allem bei der Reinigung von relativ schwach belasteten Abwässern mit einem CSB-Wert zwischen 200 und 5000 bewährt. Ferner hat sich herausgestellt, daß es mit Erfolg zur Reinigung von Abwässern eingesetzt werden kann, die Emulgatoren und organische Lösungsmittel enthalten.

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt:

- 20 Es wurde gefunden, daß vermutlich durch katalytische Oxidation und/oder mikrobiologischen Abbau der adsorbierten Stoffe in der zweiten Stufe die Aktivkohle im Adsorptionsturm ständig regeneriert wird, so daß sehr hohe Standzeiten erzielt werden. Bei der Reinigung pestizidhaltiger Abwässer ergab sich nach der zweiten Stufe eine Restkonzentration von Pestiziden unter 0,1 ppm.
- 25 Eine derart geringe Restkonzentration konnte bisher mit anderen nicht-thermischen Verfahren nicht erreicht

werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß der verfahrenstechnische Aufwand des gesamten Verfahrens ebenso wie der Aktivkohleverbrauch relativ gering ist, so daß sowohl die Investitions-, als auch die Betriebskosten 5 niedrig gehalten werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Verfahrensschemas (Fließbett) und durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

In der ersten Stufe wird das zu behandelnde Abwasser in 10 einen Rührwerkskessel 1 eingeleitet und dort mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% pulverförmiger Aktivkohle und gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 Gew.-% Filterhilfsmittel dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wird dann mittels der Pumpe 2 in die Filterpresse 3 überführt. Das abgezogene Filtrat gelangt in ein Puffergefäß 4. Ein Teil des Filtrats 15 kann durch die Leitung 5 in den Rührwerkskessel 1 rezirkuliert werden. Die erste Stufe führt zu einer Reduktion des CSB-Wertes von 80 bis 95 % sowie zu einer Wirkstoffreduktion von 60 bis 99 % (je nach Abwasserqualität und 20 Wirkstoff). Gleichzeitig werden die Feststoffe durch das Filter 3 entfernt. Durch die erste Stufe wird also der größte Teil der Schmutzfracht entfernt, so daß die nachfolgende zweite Verfahrensstufe entlastet wird. Erfahrungsgemäß schwanken die Analysenwerte des Filtrats in 25 relativ weiten Bereichen; d.h. mit der ersten Stufe allein können die vorgeschriebenen Abwassergrenzwerte nicht eingehalten werden.

Das vorgereinigte Abwasser (Filtrat) wird in der zweiten Stufe mittels der Pumpe 6 von oben in einen Turm 7 eingesprührt, der mit Aktivkohlegranulat 8 gefüllt ist. Gleichzeitig wird durch die Leitung 9 Luft von oben 5 nach unten durch den Turm 7 gedrückt. Das nach der zweiten Stufe anfallende gereinigte Abwasser läuft durch den Abfluß 10 in den Abwasserkanal. Die Abluft kann durch den Stutzen 11 entweichen. Der Turm 7 hat einen Durchmesser von 1 m. Die Höhe der Aktivkohleschüttung 8 liegt zwischen 1 und 3 m. Mittels der Pumpe 6 wird ein Strom von 10 0,2 bis 2 m³ Abwasser in den Turm 7 eindosiert. Der eingetragene Luftmengenstrom liegt im Bereich von 5 bis 10 m³/h.

Es wurde gefunden, daß die zweite Stufe den CSB-Wert nochmals um durchschnittlich 70 % und die Wirkstoffkonzentration um mindestens 95 % reduziert. Weiterhin wurde gefunden, daß trotz stark schwankender Abwasserbelastung im Eingang das gemäß der Erfindung behandelte Abwasser nur noch geringe Schwankungen aufweist. Daher ist erst aufgrund der zweistufigen Behandlung die Einhaltung der 15 vorgegebenen Analysengrenzwerte gesichert.

Der oben erwähnte katalytische bzw. biologische Abbau der adsorbierten Stoffe im Turm 7 führt zu einer ständigen Regenerierung der Aktivkohle 8, so daß eine 25 lange Standzeit erzielt wird. In der Praxis wird der Turm 7 nur etwa alle 8 Wochen gereinigt.

Dies geschieht durch Fluten des Turmes und Einleiten von Luft, so daß die A-Kohle als Festbett in ein Fließbett überführt und damit die anhaftenden Schlammpartikel von der A-Kohle entfernt werden und als Suspension abgeleitet werden können.

BeispieleBeispiel 1

Abwasser aus einem Pflanzenschutzformulierbetrieb wurde mit 0,2 Gew.-% (bezogen auf Abwasser) pulverförmige Aktivkohle (R) Carboraffin A versetzt, 1/2 h gerührt und anschließend über ein 1 m² Scheiblerfilter oder ein 0,5 m² Beutelfilter bei einem Druck von 3 bar filtriert. Das mit Pulverkohle vorgereinigte Abwasser wurde wie oben beschrieben durch den Turm 7 geleitet.

10 Die technischen Daten der A-Kohlesäule waren:

Ø 150 mm

Füllhöhe 1800 mm

Füllung 10 kg 4 mm Formkohle TD IV (Bayer R)

Durchflußmenge 6 l/h

15 Das Ergebnis dieser Abwasserbehandlung ist in folgender Tabelle aufgeführt:

Wasserinhaltsstoffe /mg/l		unbehandelter Abwasser	nach Stufe 1	nach Stufe 2	% Reduktion
Chem.-Sauerstoffbedarf (CSB)	2880	1389	403	86	
TOC (Organ. Kohlenstoff)	1014	434	140	86	
Carbofuran	22,4	15,6	< 0,09	>99,6	
Azinphos-methyl	10	0,75	< 0,06	>99,5	
Ethylparathion	114	21	0,04	>99,9	
Fuberidazol	0,66	0,09	< 0,01	>98	
Triadimeton	28,6	7,4	< 0,33	>98,8	
Propoxur	27,8	22,5	< 0,25	>99,1	
Penthion	70	5,3	< 0,13	>99,8	
(R) Erkantol BXG	95	54	< 10	>89	
Schutzkolloid 63 TUG	153	127	< 10	>93	
Emulgator W	429	171	< 50	>88	
			- 8 -		

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 10 Abwasserproben behandelt.

Ergebnis (alle Werte in mg/l):

		Rohwasser nach Pulver- kohlebehandlung	nach A-Kohle- Turm
5	TOC		
	min.	340	130
	max.	1060	480
	Durchschnitt	598	268
10	Eliminations- rate in %	= 0 = 55	= 73,2
	CSB		
	min.	843	351
	max	2880	1389
15	Durchschnitt	1694	714
	Eliminations- rate in %	= 0 = 58	= 82,5

Beispiele 3 und 4

Das nach dieser Methode behandelte Abwasser wurde auf
20 Fisch- und Daphnientoxizität untersucht.

	TOC	C _{SB}	Daphnien-toxizität	Fisch-toxizität
Beispiel 3)				
Rohwasser	532	1728	1 : 8000	1 : 100
mit A-Kohlebeh.	572	850	1 : 200	1 : 2
nach A-Kohle-Turm				
Standzeit 4 Wochen	159	518	1 : 16	0
Beispiel 4)				
Rohwasser	1014	2880	1 : 8000	1 : 100
nach A-Kohlebeh.	434	1389	1 : 1000	1 : 16
nach A-Kohle-Turm				
Standzeit 5 Wochen	140	402	1 : 32	0

Beispiel 5

7 m³ Abwasser aus einem Abfüllbetrieb für Pflanzenschutzmittel wurden mit 6 kg pulverförmige Aktivkohle (R Carbo-raffin A) und 2 kg Kieselgur versetzt und 1/2 h in dem
5 Rührwerkskessel 1 verröhrt. Das Abwasser wurde über eine 28 m²-Filterpresse 3 filtriert und anschließend über einen Aktivkohleturm 7 geleitet. Technische Daten des Turmes:

10 1 m Durchmesser
 3,5 m Höhe
 2,3 m Höhe der Kohleschüttung (4 mm Formkohle
 LEV 755, R Bayer)
 Durchflußmenge: 1,1 m³ Abwasser/h und 7 m³ Luft/h

Das Ergebnis dieser Abwasserbehandlung ist in folgender Tabelle aufgeführt:

Wasserinhaltsstoffe /mg/l ⁷	unbehandeltes	nach Stufe 1	nach Stufe 2	% Reduktion
CSB	2692	609	146	94,6
Metamitron	1,1	0,9	<0,003	>99,7
Triadimefon	20,5	14,4	<0,010	>99,9
Triadimenol	4,5	6,9 (?)	0,030	99,3
Propylenthioharnstoff	0,9	0,1	<0,02	>97,7
Unbekannt@	95	41	0,13	99,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abwasser, insbesondere
pestizidhaltigem Abwasser, mittels Aktivkohle, da-
durch gekennzeichnet, daß dem Abwasser in einer
5 ersten Stufe pulverförmige Aktivkohle zugesetzt und
darin dispergiert wird und dann die Feststoffe durch
Sedimentieren, Zentrifugieren, Filtrieren oder Flo-
tieren mechanisch abgetrennt werden, und daß die
10 vorgereinigte flüssige Phase in einer zweiten Stufe
in einen Aktivkohle-Adsorptionsturm eingesprührt
wird und durch die A-Kohle hindurchrieselt und
gleichzeitig Luft durch den Adsorptionsturm ge-
drückt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß man die Luft von oben nach unten durch den Ad-
sorptionsturm hindurchströmen läßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Aktivkohle in der ersten Stufe
Filterhilfsmittel zugesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Adsorptionsturm bei einer Tempe-
ratur von 0°C bis 50°C, vorzugsweise 10°C bis 30°C,
betrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß der pH-Wert des Abwassers auf 5 bis
8, vorzugsweise 6 bis 7, eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der in die zweite Stufe eintretende Mengenstrom so eingestellt wird, daß der flächen-spezifische Durchfluß im Adsorptionsturm 0,4 bis
5 2,5, vorzugsweise 1 bis $1,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reinigung von Abwässern mit CSB-Werten zwischen 200 bis 5000 eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reinigung von Abwässern eingesetzt wird, die pestizide Emulgatoren und organische Lösungsmittel enthalten.
10

0176912

